

05.06.07

Упругие и магнитные свойства монокристалла $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

© Р.И. Зайнуллина¹, Н.Г. Бебенин¹, Л.В. Елохина¹, В.В. Устинов¹, Я.М. Муковский²¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Московский государственный институт стали и сплавов,
Москва, Россия

E-mail: bebenin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 1 ноября 2010 г.)

Приводятся экспериментальные данные по температурным зависимостям скорости продольного звука, внутреннего трения и намагниченности монокристалла с номинальным составом $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Установлено, что замещение лантана празеодимом в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ приводит к уменьшению скорости звука и повышению спонтанной намагниченности. Предложен метод определения функции распределения температуры Кюри при переходе первого рода. Показано, что в изученном кристалле эта функция является несимметричной.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-02-00081 и проектом 09-Т-2-1013 ОФН РАН.

1. Введение

Свойства манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ сильно зависят от соотношения La/Pr в А-позиции перовскитной ячейки [1–6]. Исходное соединение $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при низких температурах является ферромагнитным металлом. Переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является переходом первого рода и сопровождается сменой типа проводимости с металлического на полупроводниковый [7,8]. Замена части лантана празеодимом, чей ионный радиус (1.29 Å) заметно меньше радиуса лантана (1.36 Å), приводит при $y < 0.6$ к понижению температуры Кюри при неизменном соотношении $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Дальнейшее увеличение концентрации празеодима имеет следствием смену ферромагнитного металлического состояния на антиферромагнитное полупроводниковое, реализующееся при $y > 0.8$. При $0.6 < y < 0.8$ наблюдается смесь указанных состояний [1].

До настоящего времени исследования манганитов La–Pr–Ca проводились, как правило, вблизи границы ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. В центре внимания были структура смешанного состояния и переход металл–полупроводник, а также изменение свойств рассматриваемых соединений при замене ^{16}O на ^{18}O (изотоп-эффект) [2]. Манганиты с малым содержанием празеодима практически не рассматривались. Кроме того, эксперименты проводились в основном на поликристаллах или тонких пленках; монокристаллический образец (с $y = 0.7$) исследовался, по-видимому, лишь в [3].

В настоящей работе изучаются упругие и магнитные свойства монокристалла с номинальным составом $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Приводятся результаты измерений температурных зависимостей скорости продольного звука, внутреннего трения и намагниченности. Особое внимание уделяется изменению свойств исследуемого

манганита в области перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллический стержень диаметром 4 mm и длиной около 40 mm был выращен методом плавающей зоны с радиационным нагревом. Распределение кальция в таких монокристаллах всегда неоднородно [9], поэтому с помощью электронного микроанализатора фирмы Jeol было определено распределение элементов вдоль стержня. Для измерения упругих свойств был вырезан не имеющий видимых трещин образец длиной 15.6 mm, который в дальнейшем будет обозначаться LPC-E. Распределение элементов на поверхности стержня вдоль линии, параллельной его оси, показано на рис. 1; измерения вдоль другой параллельной линии дали аналогичный результат. Видно, что концентрация кальция приблизительно линейно возрастает от 0.25 на левом краю образца до 0.32 на правом; распределение празеодима является более неоднородным, чем распределение лантана. Средние значения концентраций элементов в А-позиции перовскитной ячейки оказались следующими: $\langle x_{\text{La}} \rangle = 0.65$, $\langle x_{\text{Pr}} \rangle = 0.06$, $\langle x_{\text{Ca}} \rangle = 0.29$. Близким значением $\langle x_{\text{Ca}} \rangle$ характеризовался изученный нами ранее монокристалл La–Ca [7].

Скорость звуковых колебаний V и внутреннее трение Q^{-1} измерялись в интервале 12–380 K методом составного вибратора на частотах порядка 100 kHz. Этот метод основан на измерении резонансной частоты и добротности механической системы, состоящей из исследуемого образца и приклеенного к нему пьезоэлектрического преобразователя [10]. В качестве пьезообразователя использовался кварцевый вибратор Х-среза, возбуждающий продольные колебания. Измерения упругих свойств осуществлялись в атмосфере

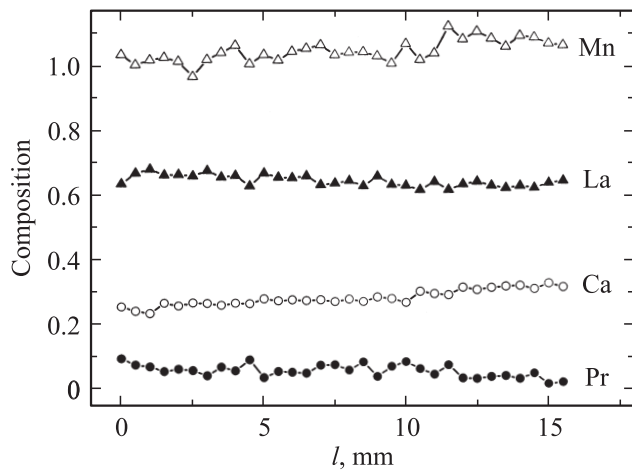


Рис. 1. Распределение элементов вдоль образца LPC-E.

газообразного гелия со средней скоростью изменения температуры 20 K/h.

Измерения намагниченности M проводились с помощью вибромагнитометра в магнитном поле напряженностью до 15 kOe. Распределение элементов на поверхности стержня вдоль линии, параллельной его оси, показано на рис. 1. Из-за своих больших размеров образец LPC-E для исследования магнитных свойств не подходит. В связи с этим для изучения магнитных свойств были вырезаны два диска толщиной 0.6 mm. Первый из них (образец $M1$) был вырезан из той части исходного стержня, что примыкала к левому концу образца LPC-E с концентрацией кальция около 0.25, а второй (образец $M2$) — из части, примыкающей к правому краю LPC-E с концентрацией кальция около 0.32. Кроме того, для определения влияния празеодима исследовались магнитные свойства образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (далее LC-M), также имеющего форму диска. Магнитное поле прикладывалось параллельно плоскости диска.

3. Температурная зависимость скорости звука и внутреннего трения

Температурная зависимость скорости продольного звука в монокристалле LPC-E, измеренная при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы), показана на рис. 2. Для сравнения представлены данные для исследованного нами ранее [7] монокристаллического образца La–Ca манганита, в котором концентрация кальция изменялась примерно от 0.26 до 0.29. Далее этот образец будет обозначаться LC-E. Поскольку средние значения концентрации кальция в образцах LPC-E и LC-E практически совпадают, из сравнения приведенных кривых можно сделать выводы об изменении упругих свойств La–Ca при введении небольшого количества празеодима.

На кривых для обоих кристаллов имеется выраженный скачок, что свидетельствует о наличии перехода первого рода, при котором происходит существенное изменение упругих модулей. Известно [7], что в случае LC-E этот переход является переходом между низкотемпературной ферромагнитной и высокотемпературной парамагнитной фазами. Естественно считать, что и в кристалле с празеодимом скачок $V(T)$ обусловлен таким переходом. Чтобы убедиться в этом, оценим среднее значение температуры Кюри T_C для LPC-E. Используя данные работ [1,7,8], можно показать, что для температуры Кюри La–Pr–Ca манганитов с концентрацией кальция 0.25–0.3 справедлива следующая оценка (при отсутствии магнитного поля):

$$T_C = 227 + 600(x_{\text{Ca}} - 0.3) - 240x_{\text{Pr}}. \quad (1)$$

Подставляя в эту формулу $x_{\text{Ca}} = 0.29$ и $x_{\text{Pr}} = 0.06$, получаем $T_C = 207$ K. Это значение почти совпадает с температурой $T = 204$ K, которая соответствует точке перегиба на кривой $V(T)$, полученной при нагреве, и скачку на кривой $V(T)$, измеренной при охлаждении.

Скорость звука в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном; иначе говоря, с точки зрения упругих свойств в ферромагнитном состоянии манганит является более „жестким“. Скорость звука в образце с празеодимом меньше, чем в образце без празеодима, следовательно, введение празеодима ведет к уменьшению величины упругих модулей. В парамагнитной области уменьшение скорости звука примерно в 2 раза меньше, чем при $T < T_C$, когда имеется спонтанная намагниченность, откуда вытекает, что увеличение модулей при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние связано с магнитоупругим взаимодействием.

Кривые $V(T)$ для LPC-E, полученные при нагреве и охлаждении, заметно отличаются в области от ≈ 170 до ≈ 230 K. Чтобы понять причину появления темпе-

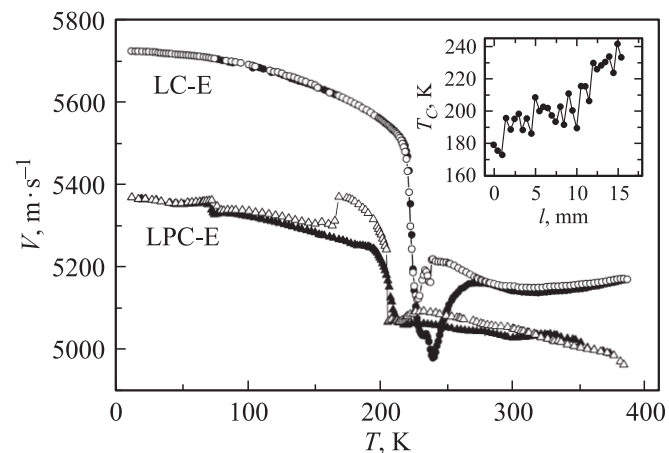


Рис. 2. Температурные зависимости скорости звука, измеренные при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы). На вставке показано распределение температур Кюри, вычисленное на основе данных рис. 1 с помощью формулы (1).

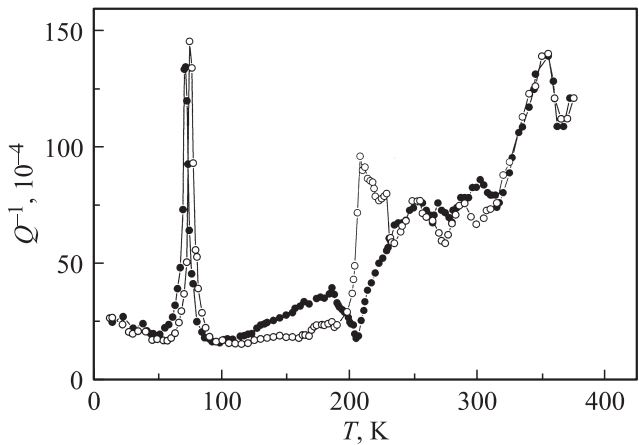


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения в образце LPC-E, измеренные при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы).

ратурного гистерезиса, мы вычислили с помощью формулы (1) распределение температур Кюри вдоль исследованного образца. Результат показан на вставке к рис. 2. Половина значений T_C образца лежит между 192 и 220 К, и именно в этом температурном интервале скорость звука изменяется наиболее быстро. Область, в которой наблюдается заметный гистерезис, и область изменения температуры Кюри практически совпадают, так что температурный гистерезис связан, по крайней мере частично, с тем, что разные части образца испытывают магнитный переход при разных температурах.

Эти соображения согласуются с данными по температурной зависимости внутреннего трения, представленными на рис. 3. При охлаждении образца из области $T \gg T_C$ на кривой $Q^{-1}(T)$ при $T \approx 230$ К наблюдается резкий рост, указывающий на появление большого числа рассеивающих центров. Очевидно, этими центрами являются те области, в которых величина температуры Кюри заметно превышает ее среднее значение. Далее в интервале от 208 до 190 К имеет место резкое уменьшение затухания звука, что обусловлено, вероятнее всего, переходом большей части кристалла в ферромагнитную фазу.

При нагреве образца особенности на температурной зависимости $Q^{-1}(T)$ имеют место практически в том же температурном интервале вблизи температуры Кюри, однако вид функции $Q^{-1}(T)$ оказывается существенно иным. Вероятно, это различие связано с тем, что вблизи $T = 70$ К на кривой $V(T)$ имеется особенность, которой соответствует узкий пик внутреннего трения. Максимум внутреннего трения наблюдается при $T = 71$ К, если измерения проводились в режиме охлаждения от $T = 375$ К, и при $T = 74$ К при измерениях в режиме нагрева от $T = 12$ К. Наличие температурного гистерезиса и пика внутреннего трения указывает на то, что вблизи 70 К в исследуемом манганите происходит фазовый переход первого рода. С другой стороны, на температурных зависимостях параметров решетки в La–Ca манганитах с содержанием кальция вблизи 0.3 [11,12]

и в $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [13] не видно каких-либо изменений вблизи $T = 70$ К. Можно предположить, что появление указанных особенностей на температурных зависимостях скорости звука и внутреннего трения обусловлено перестройкой структурных доменов, однако наших данных недостаточно, чтобы подтвердить или опровергнуть это объяснение.

Отметим, что на кривой $Q^{-1}(T)$ в парамагнитной области имеется пик при $T = 355$ К. Аналогичные пики при температурах около 400 К были ранее обнаружены в манганитах La–Sr и La–Ba [14,15], где их появление объяснялось рассеянием звуковых волн на точечных дефектах. Можно предположить, что максимум внутреннего трения в образце LPC-E имеет такую же природу.

4. Температурная зависимость намагниченности и функция распределения температуры Кюри

На рис. 4 показаны температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов M1, M2 и LC-M, измеренные в магнитном поле $H = 10$ кОе. В ферромагнитной области намагниченность кристаллов, содержащих празеодим, выше, чем намагниченность кристалла без празеодима, что естественно объяснить вкладом магнитных моментов ионов Pr^{3+} . Если бы моменты ионов празеодима не взаимодействовали с моментами ионов марганца, вклад ионов Pr^{3+} в $M(T)$ возрастал бы при уменьшении температуры. Однако в рассматриваемой области кривые для всех трех образцов параллельны друг другу, что указывает на ферромагнитное взаимодействие магнитных моментов ионов Pr^{3+} с моментами ионов марганца.

Перейдем к рассмотрению области фазового перехода. Согласно данным рис. 1, в образце M1 $x_{\text{Ca}} \approx 0.25$, $x_{\text{Pr}} \approx 0.10$, так что температура Кюри должна быть около 170 К. Точка перегиба на кривой $M(T)$ при

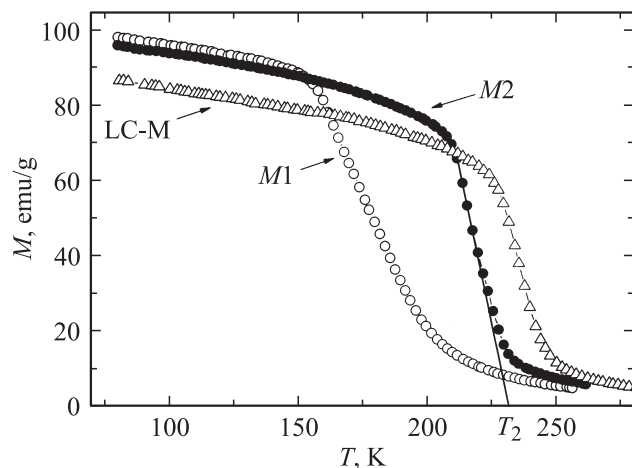


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности образцов M1, M2 и LC-M, измеренные в поле $H = 10$ кОе.

$H = 10$ кОе расположена при $T = 163$ К, что в общем согласуется со сделанной оценкой. Падение намагниченности происходит в широком температурном интервале от ≈ 150 до ≈ 200 К; определить тип перехода в этой ситуации затруднительно. Принимая во внимание то, что в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x < 0.25$ имеет место переход второго рода, а при $x > 0.25$ — первого, можно предполагать, что вследствие флуктуаций состава в образце $M1$ имеются как участки, в которых переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное является переходом второго рода, так и участки, где этот переход — первого рода.

В образце $M2$ область перехода является более узкой, падение намагниченности при повышении температуры происходит весьма быстро, поэтому нет сомнений в том, что магнитный переход является переходом первого рода. За нижнюю границу переходной области можно принять температуру $T \approx 205$ К, вблизи которой на кривой $M(T)$ наблюдается излом. Чтобы найти верхнюю границу области, мы определили точку перегиба, которая оказалась расположенной при $T = 215$ К, построили касательную в этой точке и нашли, что касательная пересекается с осью абсцисс при $T \approx 230$ К. Можно считать, что при $H = 10$ кОе область перехода расположена между $T_1 = 205$ К и $T_2 = 230$ К.

Наличие переходной области означает, что имеется разброс локальных температур Кюри τ_C , который можно характеризовать функцией распределения $W(\tau_C)$. В нулевом магнитном поле при заданной температуре T намагниченность кристалла в области перехода определяется теми участками образца, где $\tau_C > T$. Намагниченность в пределах ферромагнитно упорядоченных участков можно считать одинаковой, если переход происходит в узком температурном интервале. Тогда

$$M(T) \propto \int_T^{T_2} W(\tau_C) d\tau_C, \text{ откуда следует}$$

$$W(T) \propto -\frac{dM}{dT}. \quad (2)$$

Если $H \neq 0$, в намагниченность образца будут давать вклад и области с $\tau_C < T$, однако в слабом поле их вклад невелик.

На рис. 5 показаны графики функции $W(\tau_C)$, определенной изложенным выше способом по данным относительно температурной зависимости намагниченности в полях $H = 5$ и 10 кОе; для сравнения на этом же рисунке приведен график $W(\tau_C)$ для образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при $H = 104$ кОе. Легко видеть, что кривые, полученные из данных для $H = 5$ и 10 кОе, очень близки по форме, однако плечо на кривой при $H = 10$ кОе является сглаженным по сравнению с кривой при $H = 5$ кОе, что, очевидно, связано с упомянутым вкладом областей в парамагнитном состоянии. Увеличение магнитного поля приводит к сдвигу кривой в сторону больших температур: максимум на кривой для $H = 5$ кОе расположен при $T = 210$ К, тогда как на кривой для $H = 10$ кОе он находится при $T = 214$ К. Таким образом, в манганите

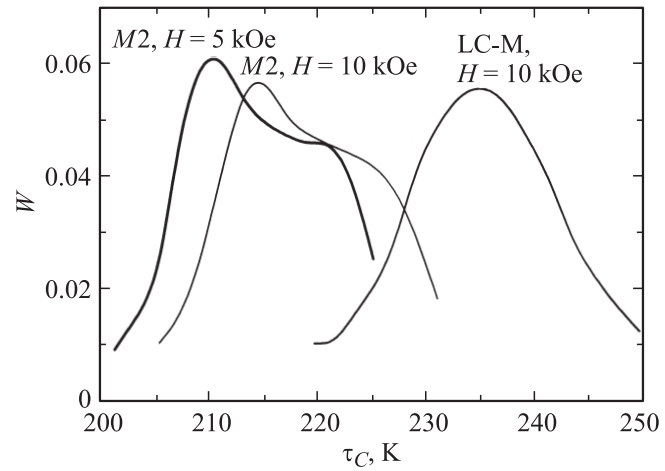


Рис. 5. Функция распределения температуры Кюри $W(\tau_C)$, определенная из данных по температурной зависимости намагниченности с помощью соотношения (2), с последующей нормировкой на единицу.

La-Pr-Ca , как и в случае $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, приложение магнитного поля приводит к сдвигу температуры перехода в сторону более высоких температур.

Сравнивая кривые для образцов $M2$ и LC-M , полученные из данных для $H = 10$ кОе, легко видеть, что замена небольшой части лантана празеодимом привела к существенному изменению вида зависимости $W(\tau_C)$: функция распределения в случае образца с празеодимом является существенно несимметричной и несколько более широкой. Температура минимума на кривой dM/dT , которую обычно принимают за температуру Кюри T_C , оказывается отличной от среднего по образцу значения $\langle \tau_C \rangle$, в то время как в случае манганита без празеодима $T_C = \langle \tau_C \rangle$. Например, при $H = 5$ кОе минимум dM/dT соответствует 210 К, тогда как $\langle \tau_C \rangle = \int_{T_1}^{T_2} W(\tau_C) d\tau_C = 214$ К; если же $H = 10$ кОе, $T_C = 214$ К, а $\langle \tau_C \rangle = 218$ К. Как T_C , так и $\langle \tau_C \rangle$ растут при приложении магнитного поля с одной и той же скоростью: $dT_C/dH = d\langle \tau_C \rangle/dH \approx 0.8$ К/кОе. Анализ температурных зависимостей $M(T)$, полученных в других магнитных полях, дает такое же значение dT_C/dH и $d\langle \tau_C \rangle/dH$. Очевидно, в нулевом магнитном поле $T_C = 206$ К, $\langle \tau_C \rangle = 210$ К.

5. Заключение

Полученные нами данные показывают, что в кристаллах ферромагнитных La-Pr-Ca манганитов с содержанием кальция около 0.3, как и в случае кристаллов без празеодима, при переходе в парамагнитное состояние скачком уменьшается не только намагниченность, но и скорость продольных звуковых волн. Это свидетельствует о существенном изменении решеточных свойств, поэтому хотя изменения типа кристаллической решетки

не происходит, такой переход правильнее именовать не магнитным, а магнитоструктурным.

Введение празеодима приводит к уменьшению скорости продольных звуковых волн и увеличению спонтанной намагниченности. Взаимодействие магнитных моментов ионов празеодима и марганца является ферромагнитным.

Замена в манганите $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ даже небольшой части лантана празеодимом приводит к тому, что функция распределения температур Кюри становится несимметричной. Температура, соответствующая минимуму производной dM/dT , оказывается при этом заметно меньше, чем среднее значение температуры Кюри $\langle T_C \rangle$, однако производные dT_C/dH и $d\langle T_C \rangle/dH$ равны друг другу.

Список литературы

- [1] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. *Phys. Rev. B* **64**, 024 420 (2001).
- [2] N.A. Babushkina, E.A. Chistotina, K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 259 (2003).
- [3] M. Tokunaga, Y. Tokunaga, T. Tamegai. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037 203 (2004).
- [4] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, Е.А. Ганьшина, А.Р. Кауль, О.Ю. Горбенко, Е.В. Мостовщикова, А.В. Телегин, А.Н. Виноградов, И.К. Родин. *ФТТ* **46**, 1203 (2004).
- [5] V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, K. Conder, E.V. Pomjakushina, A.M. Balagurov. *Phys. Rev. B* **75**, 054 410 (2007).
- [6] V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, E.V. Pomjakushina, K. Conder, A.M. Balagurov. *J. Phys. Cond. Matter* **22**, 115 601 (2010).
- [7] R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **76**, 014 408 (2007).
- [8] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, N.S. Bannikova, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **78**, 064 415 (2008).
- [9] D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Arsenov, Ya. Mukovskii, S. Zverkov. *J. Cryst. Growth* **237–239**, 810 (2002).
- [10] H.J. McSkimin. In: *Physical acoustics. Principles and methods* / Ed. W.P. Mason. Academic Press, N. Y.–London (1964). V. 1. Pt A. P. 272. [Г. Мак-Скимин. В кн.: *Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований* / Под ред. У. Мэзона. Мир, М. (1966). Т. 1 А. С. 327].
- [11] P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, J.D. Jorgensen, D.N. Argyriou. *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997).
- [12] S.J. Hibble, S.P. Cooper, A.C. Hannon, I.D. Fawcett, M. Greenblatt. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 9221 (1999).
- [13] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, A.N. Taldenkov, A.V. Inyushkin, P. Fischer, M. Gutmann, L. Keller, O. Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. *Phys. Rev. B* **60**, 383 (1999).
- [14] R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, A.M. Burkhanov, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **66**, 064 421 (2002).
- [15] R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, A.M. Burkhanov, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. *J. Alloys Comp.* **394**, 39 (2005).